

UV reflective layer, lamp with such a layer and method of depositing such a layer on lamp glass**Publication number:** EP1197478 (A1)**Publication date:** 2002-04-17**Inventor(s):** HILDEBRAND VOLKER DR [DE]; GLAESER HARALD DR [DE]; RONDA CORNELIS REINDER DR [DE]; MUTTER CLAUDIA [DE]**Applicant(s):** PHILIPS CORP INTELLECTUAL PTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]**Classification:****- international:** H01J9/20; C03C17/00; H01J61/35; H01J9/20; C03C17/00; H01J61/35; (IPC1-7): C03C17/00; H01J61/35**- European:** C03C17/00D2; H01J61/35**Application number:** EP20010124438 20011011**Priority number(s):** DE20001051124 20001014**Also published as:**

US2002101145 (A1)

US6906463 (B2)

JP2002175777 (A)

DE10051124 (A1)

CN1348929 (A)

more >>

Cited documents:

US3995192 (A)

EP0639852 (A1)

EP0762479 (A2)

EP0385275 (A2)

US4948530 (A)

Abstract of EP 1197478 (A1)

UV light-reflecting layer contains at least 10, preferably 10-70 wt.% Al₂O₃, and at least 10 wt.% of a material having a higher refractive index than Al₂O₃. An Independent claim is also included for a process for applying a layer of UV light-reflecting onto lamp glass. Preferred Features: The material having a higher refractive index than Al₂O₃ is selected from zirconium dioxide, doped zirconium dioxide, yttrium oxide, hafnium oxide and rare earth oxides.

wt-% Al ₂ O ₃	SI ₀ (A)	n
0	1.00	1.043
10	1.34	1.030
20	1.38	1.003
30	1.48	1.003
40	1.18	1.000
50	1.39	1.000
60	1.17	1.000
70	0.92	1.000

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 197 478 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.2002 Patentblatt 2002/16

(51) Int Cl.⁷: **C03C 17/00, H01J 61/35**(21) Anmeldenummer: **01124438.1**(22) Anmeldetag: **11.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **14.10.2000 DE 10051124**

(71) Anmelder:
• **Philips Corporate Intellectual Property GmbH
52064 Aachen (DE)**
Benannte Vertragsstaaten:
DE
• **Koninklijke Philips Electronics N.V.
5621 BA Eindhoven (NL)**
Benannte Vertragsstaaten:
FR GB

(72) Erfinder:
• **Hildebrand, Volker, Dr.
52064 Aachen (DE)**
• **Gläser, Harald, Dr.
52064 Aachen (DE)**
• **Ronda, Cornelis Reinder, Dr.
52064 Aachen (DE)**
• **Mutter, Claudia
52064 Aachen (DE)**

(74) Vertreter: **Volmer, Georg, Dipl.-Ing.
Philips Corporate Intellectual Property GmbH,
Habsburgerallee 11
52064 Aachen (DE)**

(54) **UV-reflektierende Schicht, Lampe mit einer solchen Schicht und Verfahren zum Aufbringen einer solchen Schicht auf ein Lampenglas**

(57) Bei einer UV-reflektierenden Schicht für Entladungslampen enthält die Schicht wenigstens 0,1 Gew. % Al_2O_3 und wenigstens 0,1 Gew.% eines Materials mit

einem höheren Brechungsindex als Al_2O_3 , damit möglichst hohe Anteile an UV-Licht reflektiert und möglichst hohe Anteile an sichtbarem Licht von der Lampe emittiert werden können.

wt-% Alon C	S/S ₀ wt-%	a
0	1.00	1.040
10	1.34	1.030
20	1.38	1.003
30	1.48	1.003
40	1.18	1.000
50	1.39	1.000
60	1.17	1.000
70	0.92	1.000

EP 1 197 478 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine UV-reflektierende Schicht, eine Lampe mit einer solchen Schicht und ein Verfahren zum Aufbringen einer UV-reflektierenden Schicht auf eine Lampe.

[0002] Bei Entladungslampen, wie z. B. Niederdruck-Quecksilberdampfentladungslampen, besteht das Problem, dass die bei der Entladung erzeugte Strahlung in einem für das menschliche Auge nicht sichtbaren Wellenlängenbereich, in der Regel im UV-Bereich, liegt. Zur Erzeugung von sichtbarem Licht muss diese Strahlung daher in Strahlung anderer Wellenlängen umgewandelt werden. Dazu wird auf die Innenseite des in der Regel gläsernen Entladungskörpers, also desjenigen Körpers, in dem die Gasentladung stattfindet, eine Schicht aus lumineszentem Material wie z. B. Phosphor aufgebracht.

[0003] Das lumineszente Material ist jedoch verhältnismäßig teuer und macht einen nicht unerheblichen Teil der Gesamtkosten einer solchen Lampe aus. Es wird daher seit langem versucht, die Schicht aus lumineszentem Material (Lumineszenzschicht) so dünn wie möglich zu halten. Damit auch bei Verwendung einer dünnen Lumineszenzschicht die bei der Gasentladung erzeugte Strahlung in möglichst großem Maße in sichtbares Licht umgewandelt werden kann, ist es bekannt, zwischen der Lumineszenzschicht und der Innenseite des Entladungskörpers eine zweite Schicht vorzusehen, die zwar für sichtbares Licht durchlässig ist, die jedoch UV-Licht reflektiert. Dies bewirkt, dass die Anteile der bei der Gasentladung erzeugten Strahlung, die beim Durchdringen der lumineszenten Schicht bereits in sichtbares Licht umgewandelt wurden, den Entladungskörper weitestgehend ungehindert verlassen können, während diejenigen Anteile, die die Lumineszenzschicht passiert haben, ohne durch Absorption und Emission in sichtbares Licht umgesetzt zu werden, von der reflektierenden Schicht zumindest zum Teil auf die Lumineszenzschicht reflektiert werden. Die Grundidee ist also, UV-Licht im Entladungskörper quasi "einzusperren" und es solange hin- und herzureflektieren, bis es von Atomen der Lumineszenzschicht absorbiert wird, welche dann Wellenlängen im sichtbaren Bereich emittieren.

[0004] In der Praxis bereitet die Realisation einer UV-reflektierenden Schicht, die UV-Strahlung möglichst vollständig reflektiert und gleichzeitig Wellenlängen im sichtbaren Bereich möglichst ungehindert passieren lässt, Schwierigkeiten. Für die reflektierende Schicht wurden unterschiedlichste Materialien und Materialmischungen vorgeschlagen, beispielsweise in der AT 353 357 C1, in welcher eine UV-reflektierende Schicht vorgeschlagen wird, die nicht ausschließlich aus Material, das UV-Strahlung gut reflektiert, sondern aus einem solchen Material in einer Mischung mit einem Lumineszenzstoff besteht. In der US 3,995,192 wird eine UV-reflektierende Schicht aus TiO_2 vorgeschlagen, wel-

chem bis zu 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise jedoch nur wenige Zehntel Gewichtsprozent (0,14 bis 0,17 Gew.%) Al_2O_3 oder ZrO_2 beigemischt sind. Aus der JP 53-63788 A2 ist eine Reflexionsschicht aus zwei reflektierenden Materialien unterschiedlicher Korngröße bekannt, wobei das eine Material eine Korngröße kleiner $1\text{ }\mu\text{m}$ besitzt und etwa 95 bis 99,9 Gew.% der Reflexionsschicht ausmacht und wobei das zweite Material eine Korngröße von etwa 2 bis $8\text{ }\mu\text{m}$ besitzt und etwa 0,1 bis 5 Gew.% der Reflexionsschicht ausmacht. Eine solche Materialmischung soll vor allem die Haftung und Haltbarkeit der Reflexionsschicht gewährleisten.

[0005] Die bislang bekannten Materialien und Materialmischungen für die Reflexionsschicht erfüllen die an die Reflexionsschicht gestellte Aufgabe jedoch noch nicht optimal. So ist zwar bekannt, dass die Verwendung reflektierender Materialien mit einem hohen Brechungsindex bei entsprechender Korngröße dazu führen kann, dass die ungewünschte Streuung des sichtbaren Lichtes reduziert werden kann, ohne die gewünschte Reflexion des UV-Lichtes damit gleichzeitig zu vermindern, jedoch haben Materialien mit einem hohen Brechungsindex auch die Fähigkeit, UV-Licht zu absorbieren, ohne nach der Absorption Licht im sichtbaren Bereich zu emittieren. Die Energie der absorbierten Strahlung geht also ungenutzt verloren.

[0006] Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine UV-reflektierende Schicht, eine mit einer solchen Schicht versehene Lampe und ein Verfahren zum Aufbringen einer solchen Schicht auf eine Lampe anzugeben, wobei die Schicht sehr gute UV-Reflexions- und gleichzeitig sehr gute Transmissionseigenschaften für sichtbares Licht besitzen soll, insbesondere sichtbares Licht möglichst wenig streut, so dass der Streukontrast verbessert wird.

[0007] Die Aufgabe wird gelöst von einer Schicht, einer Lampe und einem Verfahren mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Vorteilhafte Aus- und Durchführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, dass es möglich ist, durch Mischung von Materialien mit einem hohen und einem niedrigen Brechungsindex die effektive Weglänge des sichtbaren Lichts durch die Schicht zu verringern, so dass weniger sichtbares Licht absorbiert wird, ohne den Anteil an reflektiertem UV-Licht zu verringern.

[0009] Wenn UV-absorbierende Teilchen mit der optimalen Streukraft in einem Matrix von schwach-streuerenden Nanoteilchen aus nicht-UV-absorbierendem Material eingebettet werden, bleibt der Streukoeffizient der gesamten Schicht gleich oder wächst sogar an, während die Absorption verringert wird.

[0010] Dabei gilt die Beziehung

$$a = 1 + K/S$$

wobei S der Streukoeffizient und K der Absorptionsko-

effizient der Gesamtschicht für Licht einer bestimmten Wellenlänge ist. Es gilt:

$$K = k\sigma$$

wobei k eine konstante und σ der Volumenanteil der größeren Teilchen in der Schicht ist.

[0011] Wenn Mischungen von Teilchen mit Größen, die der optimalen Streukraft entsprechen, mit nicht-absorbierenden Teilchen verdünnt werden, die signifikant kleiner als 254 nm sind, dann hängt der Streufaktor S einer solchen Schicht von dem Volumenanteil σ der größeren Teilchen ab. Dieser Effekt wird beschrieben durch

$$S = s\sigma(1 - \gamma\sigma^{2/3})$$

wobei s definiert ist als

$$s = \left. \frac{dS}{d\sigma} \right|_{\sigma \rightarrow 0}$$

[0012] γ hängt mit der Art zusammen, in der die Teilchen gepackt sind. Von Pigmenten in Polymeren ist bekannt, dass der für Streuung optimale Volumenanteil bei ca. 30 Vol.-% liegt.

[0013] Der Streukoeffizient S und der Parameter a können aus Reflexionsdaten von Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke berechnet werden. Die Streukoeffizienten und die entsprechenden Werte von Schichten aus Aluminiumteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 m²/g und dotiertem ZrO₂ sind in der Tabelle gemäß Figur 1 zusammengefasst. Die Werte sind auf einen Fluorpolymerstandard bezogen. Die Streukoeffizienten sind auf den Streukoeffizienten von ungemischtem ZrO₂ normiert.

[0014] Der Wert des Parameters a sinkt mit zunehmendem Gehalt an nanokristallinem Al₂O₃ und strebt gegen eins bei 0,4 Gew.-% Nanoteilchen. Dieses Rezept ermöglicht die Verwendung von Materialien mit höherem Brechungsindex als Al₂O₃ und damit höherem Streukontrast für UV-reflektierende Schichten. Außer dotiertem ZrO₂ können auch Teilchen aus ZrO₂, Yttriumoxid, Hafniumoxid und den Oxiden seltener Erden verwendet werden. Das Prinzip ist auch für andere Wellenlängen anwendbar, wenn die Teilchengröße und die Absorptionskante entsprechend gewählt werden.

[0015] Die Reflexionsschicht kann z. B. auf nasschemischen Wege aufgebracht werden. Zu diesem Zweck kann man eine Mischung von Nanoteilchen und stark lichtstreuenden Teilchen mit Hilfe von Salpetersäure oder anderen Dispersionshilfsmitteln in Wasser stabilisieren.

[0016] Nach Zufügen eines geeigneten Bindersystems kann eine Schicht des Reflektormaterials und in

einem folgenden Schritt des Lumineszenzmaterials aufgebracht werden. Durch entsprechende Wahl der Mischungsverhältnisse lässt sich die erreichbare Reflektivität relativ zu einem Fluorpolymerstandard für das genannte Beispiel zwischen 70 und ca. 100 % einstellen.

[0017] Wird die Teilchengröße des Al₂O₃ signifikant unter 254 nm, vorzugsweise unter 10 nm, gehalten, so kann auf einfache Weise eine Einbettung in eine nanokristalline Struktur realisiert werden. Es versteht sich, dass nicht sämtliches Al₂O₃ nanokristallin ausgebildet sein muss. Hierbei kann es - je nach konkreter Ausgestaltung - ausreichen, dass die mittlere Teilchengröße des Al₂O₃ unter 100 nm, vorzugsweise unter 30 nm, gewählt ist. Da in der Regel derartige Partikel dazu neigen, zu Agglomeraten zu agglomerieren, ist es von Vorteil, wenn diese Agglomerate im Mittel unter 200 nm, vorzugsweise unter 140 nm, groß sind.

20 Patentansprüche

1. UV-reflektierende Schicht, insbesondere für Entladungslampen, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Schicht wenigstens 10 Gew.-% Al₂O₃, vorzugsweise zwischen 10 und 70 Gew.-% Al₂O₃ und wenigstens 10 Gew.-% eines Materials mit einem höheren Brechungsindex als Al₂O₃ enthält.

2. Schicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Material mit dem höheren Brechungsindex als Al₂O₃ ein Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ist: Zirkondioxid, dotiertes Zirkondioxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid und die Oxide der seltenen Erden.

3. Lampe, insbesondere Gasentladungslampe mit einem Entladungskörper, auf dessen Innenseite eine Schicht aus UV-lichtreflektierendem Material aufgebracht ist, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Schicht wenigstens 10 Gew.-% Al₂O₃, vorzugsweise zwischen 10 und 70 Gew.-% Al₂O₃ und wenigstens 10 Gew.-% eines Materials mit einem höheren Brechungsindex als Al₂O₃ enthält.

4. Lampe nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Material mit dem höheren Brechungsindex als Al₂O₃ ein Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ist: Zirkondioxid, dotiertes Zirkondioxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid und die Oxide der seltenen Erden.

5. Verfahren zum Aufbringen einer Schicht aus UV-lichtreflektierendem Material auf ein Lampenglas, insbesondere auf den Entladungskörper einer Ent-

ladungslampe,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine Mischung aus nanokristallinem Al_2O_3 und Teilchen eines stärker als Al_2O_3 streuenden Materials, wie insbesondere dotiertes Zirkondioxid, nicht-dotiertes Zirkondioxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid und den Oxiden der seltenen Erden, mit Hilfe eines Dispersionshilfsmittels, insbesondere Salpetersäure, in Wasser stabilisiert wird, dass ein geeignetes Bindersystem zugeführt wird und dass die sich ergebende Mischung auf die zu beschichtende Seite des Ladungskörpers aufgebracht wird.

6. Schicht, Lampe oder Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Al_2O_3 einer Teilchengröße unter 254 nm für mehr als 90 Gew.% des Al_2O_3 gewählt ist.
7. Schicht, Lampe oder Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Al_2O_3 -Teilchen einen mittleren Durchmesser kleiner als 100 nm, vorzugsweise kleiner 30 nm, aufweisen, wobei diese Primärteilchen - gegebenenfalls - zu Aggregaten unter 200 nm, vorzugsweise unter 140 nm, agglomeriert sind.

30

35

40

45

50

55

4

wt-% Alon C	S/S ₀ wt-%	a
0	1.00	1.040
10	1.34	1.030
20	1.38	1.003
30	1.48	1.003
40	1.18	1.000
50	1.39	1.000
60	1.17	1.000
70	0.92	1.000



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 4438

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	US 3 995 192 A (HAMMER EDWARD E) 30. November 1976 (1976-11-30) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 7 * * Tabelle 1 *	1,3,5	C03C17/00 H01J61/35
A	EP 0 639 852 A (PHILIPS ELECTRONICS NV) 22. Februar 1995 (1995-02-22) * Seite 3, Zeile 31 - Zeile 51 * * Seite 5, Zeile 13 *	1-7	
A	EP 0 762 479 A (GEN ELECTRIC) 12. März 1997 (1997-03-12) * Beispiele *	1-7	
A	EP 0 385 275 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 5. September 1990 (1990-09-05) * Tabelle *	1-7	
A	US 4 948 530 A (BARTHELMES CLEMENS ET AL) 14. August 1990 (1990-08-14) * Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 21 * * Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 58 *	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			H01J C03C
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 14. Februar 2002	Prüfer Somann, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 02 (P44C23)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4438

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-02-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3995192	A	30-11-1976	KEINE		
EP 0639852	A	22-02-1995	BE	1007440 A3	13-06-1995
			DE	69403292 D1	26-06-1997
			DE	69403292 T2	11-12-1997
			EP	0639852 A1	22-02-1995
			JP	7078598 A	20-03-1995
			US	5514932 A	07-05-1996
EP 0762479	A	12-03-1997	US	5602444 A	11-02-1997
			CA	2183387 A1	01-03-1997
			EP	0762479 A2	12-03-1997
			JP	9167595 A	24-06-1997
EP 0385275	A	05-09-1990	JP	1910958 C	09-03-1995
			JP	2223147 A	05-09-1990
			JP	6036349 B	11-05-1994
			DE	69014349 D1	12-01-1995
			DE	69014349 T2	14-06-1995
			EP	0385275 A2	05-09-1990
			FI	108091 B1	15-11-2001
			US	5008789 A	16-04-1991
US 4948530	A	14-08-1990	DE	3832643 A1	29-03-1990
			DE	58908829 D1	09-02-1995
			EP	0361198 A2	04-04-1990
			JP	2121229 A	09-05-1990
			JP	2663988 B2	15-10-1997

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82